

9-10-2019

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING CALCIUM SOLUTIONS OF DISTILLER LIQUID PURIFIED

O S. Bobokulova

Tashkent chemical and technological institute

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi>

Recommended Citation

Bobokulova, O S. (2019) "STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING CALCIUM SOLUTIONS OF DISTILLER LIQUID PURIFIED," *Scientific-technical journal*: Vol. 22 : Iss. 3 , Article 27.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi/vol22/iss3/27>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific-technical journal by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING CALCIUM SOLUTIONS OF DISTILLER LIQUID PURIFIED

O.S. Bobokulova, H.CH. Mirzakulov, R.R. Tozhiev, I.I. Usmanov, Z.N. Mamadjanov

Tashkent chemical and technological institute,
Namangan Engineering-Construction Institute

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННЫХ ОТ КАЛЬЦИЯ РАСТВОРОВ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ

О.С. Бобокулова, Х.Ч. Мирзакулов, Р.Р. Тожиев, И.И. Усманов, З.Н. Мамаджанов

Ташкентский химико-технологический институт,
Наманганский инженерно-строительный институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННЫХ ОТ КАЛЬЦИЯ РАСТВОРОВ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ

О.С. Бобокулова, Х.Ч. Мирзакулов, Р.Р. Тожиев, И.И. Усманов, З.Н. Мамаджанов

Тошкент кимё-технология институту,
Наманган муҳандислик-қурилиш институту

The results of studies on obtaining purified from calcium solutions of distiller fluid are given. The process of precipitation of calcium with sodium sulphate is studied depending on technological factors. The composition of the purified solutions of distiller fluid.

Key words: distiller liquid, sodium sulfate, calcium sulfate dihydrate, degree of decalcification, degree of clarification, technological scheme.

Приведены результаты исследований по получению очищенных от кальция растворов дистиллерной жидкости. Изучен процесс осаждения кальция сульфатом натрия в зависимости от технологических факторов. Приведен состав очищенных растворов дистиллерной жидкости.

Ключевые слова: дистиллерная жидкость, сульфат натрия, дигидрат сульфата кальция, степень декальцинации, степень осветления, технологическая схема.

Кальцийдан тозаланган дистиллер суюқлиги эритмаларини олиши бўйича тадқиқот натижалари келтирилган. Технологик омилларга боғлиқ холда кальцийни натрий сульфат билан чўктириши жараёни келтирилган. Жараёни ўрганилган. Дистиллер суюқлиги тозаланган эритмаларини таркиби келтирилган

Таянч ўзлар: дистиллер суюқлиги, натрий сульфат, кальций сульфат дигидрати, декальцинация даражаси, тинилиш даражаси, технологик схема.

Дистиллерная жидкость - многотоннажный отход содового производства, представляющий собой водный раствор хлоридов натрия и кальция, практически не используется в промышленном масштабе и направляется в шламонакопители – «белые моря». Шламонакопители занимают значительные земельные площади и являются источником интенсивного загрязнения поверхностных и подземных вод хлоридами натрия и кальция.

Одним из реальных путей использования дистиллерной жидкости является заводнение нефтяных пластов или закачка в поглощающие горизонты [1]. Смешивая дистиллерную жидкость с отходами обжига известняка и мелом, после отделения и промывки осадка, его используют для мелиорации кислых и солонцовых почв и в

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

производстве цемента [2-5]. Предложено использовать дистиллерную жидкость для получения пироксида кальция [6-9].

В условиях дефицита воды дистиллерную жидкость можно использовать повторно в производстве соды. Однако, для этого необходимо очистить ее от ионов кальция. Поэтому наши исследования были направлены на получение очищенной от кальция дистиллерной жидкости.

Таблица 1

Влияние нормы сульфата натрия и температуры на процесс декальцинации
дистиллерной жидкости

Норма, отн. %	Ионный состав ж.ф., масс. %					Солевой состав ж.ф., масс. %			
	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	MgCl ₂	NaCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄
Температура декальцинации 20 °С									
ДЖ.	2,18	0,007	3,03	8,74	0,03	0,028	5,55	8,41	-
75	3,78	0,006	0,74	7,20	-	0,018	9,61	2,06	-
90	4,03	0,006	0,34	6,87	-	0,018	10,24	0,95	-
100	4,17	0,006	0,11	6,68	-	0,018	10,60	0,31	-
105	2,35	0,006	0,073	6,38	0,17	0,017	10,44	-	0,26
110	4,18	0,006	0,071	6,24	0,35	0,017	10,22	-	0,51
125	4,19	0,006	0,067	5,91	0,85	0,016	9,67	-	1,21
150	4,22	0,006	0,062	5,44	1,57	0,015	8,90	-	2,22
Температура декальцинации 40 °С									
75	3,76	0,007	0,80	7,17	-	0,018	9,56	2,01	-
90	4,00	0,006	0,51	6,84	-	0,018	10,17	0,93	-
100	4,13	0,006	0,23	6,65	-	0,018	10,51	0,30	-
105	4,29	0,006	0,18	6,35	0,20	0,017	10,66	-	0,30
110	4,08	0,006	0,13	6,21	0,39	0,017	9,89	-	0,58
125	4,09	0,006	0,11	5,88	0,95	0,016	9,26	-	1,40
Температура декальцинации 60 °С									
75	3,72	0,006	0,88	7,13		0,018	9,46	1,97	-
90	3,96	0,006	0,65	6,80		0,017	10,07	0,91	-
100	4,09	0,006	0,35	6,61		0,017	10,40	0,29	-
105	4,27	0,006	0,23	6,31	0,24	0,017	10,56	-	0,36
110	4,07	0,005	0,13	6,17	0,47	0,017	9,77	-	0,70
125	4,08	0,005	0,13	6,17	0,47	0,017	9,77	-	0,70

Опыты проводили на пилотной установке, основным аппаратом которой является стеклянный реактор, погруженный в термостатированную емкость и снабженный электромеханической мешалкой. В качестве осаждающих реагентов выбрали сульфат натрия, выделенный из раствора сухих смешанных солей озера Караумбет, и мирабилита, Тумрюкского месторождения. Норму сульфата натрия рассчитывали исходя из соотношения Ca²⁺:SO₄²⁻, используя 20% раствор сульфата натрия. Продолжительность процесса

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

декальцинации дистиллерной жидкости составляет 30 минут. Анализ исходных и конечных растворов проводили по известным методикам [10-12].

Результаты исследований влияния нормы сульфат-ионов и температуры процесса декальцинации дистиллерной жидкости на ионный и солевой состав жидкой фазы представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что с увеличением нормы сульфата натрия на связывание кальция с 75 до 100% содержание ионов кальция при температуре 20°C снижается с 3,03%, в исходной дистиллерной жидкости, до 0,74% при норме 75% до 0,34% при норме 90%, до 0,11% при норме 100%. При этом содержание хлорида натрия повышается с 5,55% до 10,60%, а затем снижается до 9,67% при норме 125%.

Содержание хлорида кальция снижается с 8,41%, в исходной дистиллерной жидкости до 0,31% при норме сульфата натрия 100%. Увеличения нормы сульфата натрия свыше 100% приводит в повышению его содержания в растворе до 1,21% при норме 125%. При этом содержание сульфатов составляет 0,17-0,85%, в зависимости от нормы.

Содержание хлорида магния практически не изменяется и незначительное снижение объясняется разубоживанием исходной дистиллерной жидкости 20% раствором сульфата натрия.

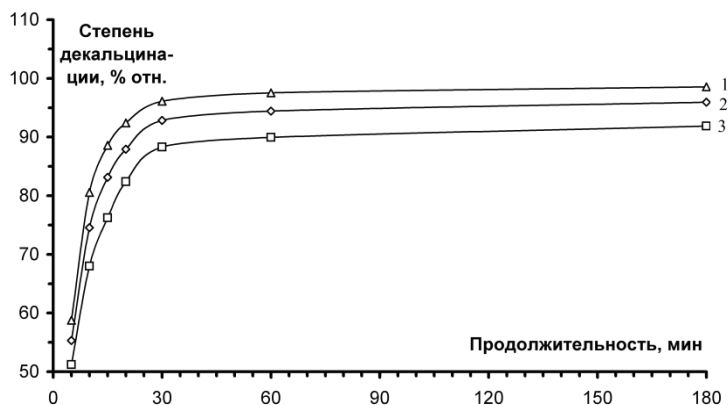


Рис. 1. Влияние продолжительности процесса на степень декальцинации дистиллерной жидкости сульфатом натрия при температуре 1 - 20°C, 2 - 40°C, 3 - 60°C.

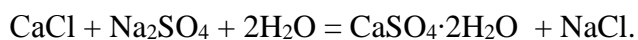
Повышение температуры процесса декальцинации с 20°C до 40, 60°C способствует повышению ионов кальция в растворе. Так, при 40°C с увеличением нормы сульфата натрия с 75 до 100% содержание кальция составляет 0,23-0,80%, а при 60°C с этот показатель составляет 0,35-0,88%. Увеличение ионов кальция ионов кальция в раствора с повышением температуры объясняется повышением растворимости

образующегося сульфата кальция. Поведение остальных компонентов дистиллерной жидкости аналогично поведению ионов кальция при температуре 20°C.

Степень декальцинации при 20°C увеличивается с повышением нормы сульфата натрия и составляет 75,57% при норме 75% и достигает 97,59% при норме 105%. Дальнейшее увеличение нормы сульфата натрия до 125% приводит к повышению степени декальцинации всего на 0,2%.

На рисунке 1 приведены результаты влияния температуры и продолжительности процесса на степень декальцинации дистиллерной жидкости сульфатом натрия.

Анализ данных рисунка показывает, что с увеличением продолжительности процесса при температуре 20°C от 5 до 30 минут степень декальцинации повышается с 58,76% до 96,37%. Дальнейшее увеличения продолжительности процесса с 30 до 180 минут приводит к повышению степени декальцинации на 2,2%. Это объясняется тем, что реакция взаимодействия SO_4^{2-} - анионов и Ca^{2+} - катионов происходит в течение 20 минут и при этом около 90% ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} реагирует с образованием дигидрата сульфата кальция по реакции:



Часть дигидрата сульфата кальция остаётся в рассоле из-за его растворимости и поэтому степень декальцинации не превышает 90% в течение 30-60 мин.

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

С увеличением температуры степень декальцинации незначительно снижается. При температурах 20, 40 и 60°C степень декальцинации через 5 минут составляет 58,76%, 55,30% и 51,22%, через 30 минут 96,37%, 92,41% и 88,45% и через 60 минут 97,54%, 94,42% и 89,94%, соответственно.

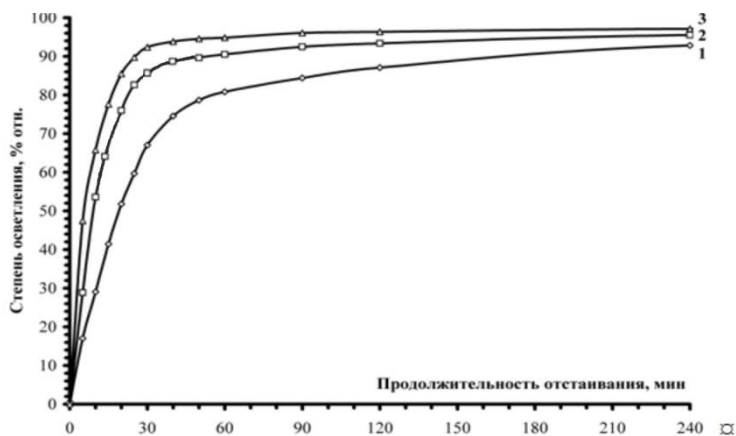


Рис. 2. Зависимость степени осветления пульпы от продолжительности процесса при температуре, °C: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60.

При декальцинации лимитирующей стадией является отделение дигидрата сульфата кальция. Для этого были исследованы процессы осветления и фильтрации, образующей пульпы при декальцинации дистиллерной жидкости сульфатом натрия при норме 100% и продолжительности процесса 30 минут.

Из рисунка 2 видно, что сульфат кальция хорошо отстаивается, особенно при более высоких температурах. Через 30 минут достигается приемлемая

степень осветления пульпы, которая превышает 60%. При температуре 40°C степень осветления составляет 81,12%, при 60°C уже 91,98%.

Таблица 2

Влияние температуры процесса декальцинации на скорость фильтрации сгущенного осадка

№	t, °C	Скорость фильтрации, кг/м ² · ч	
		По пульпе	По осадку
1	20	2334	178
2	40	3012	208
3	60	3406	247

Скорость фильтрации сгущенной пульпы, полученной отстаиванием в течение 30 минут, в зависимости от температуры процесса декальцинации приведены в таблице 2.

С повышением температуры процесса декальцинации скорость фильтрации, как по пульпе, так и по осадку повышаются. По пульпе с повышением температуры процесса с 20°C до 40°C и 60°C скорость фильтрации сгущенного осадка повышается с 2334 кг/м² · ч до 3012 кг/м² · ч и

3403 кг/м² · ч, соответственно. При этом из одной тонна раствора образуется 178 кг, 208 кг и 247 кг осадка дигидрата сульфата кальция.

На основе проведенных исследований составлен материальный баланс очистки дистиллерной жидкости - отхода содового производства от ионов кальция сульфатом натрия, установлены нормы технологического режима и разработана принципиальная технологическая схема очистки дистиллерной жидкости от ионов кальция. Схема материальных потоков очистки дистиллерной жидкости с получением гипса и раствора хлорида натрия приведена на рисунке 3. Данные для расчета материального баланса приведены в таблице 3.

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

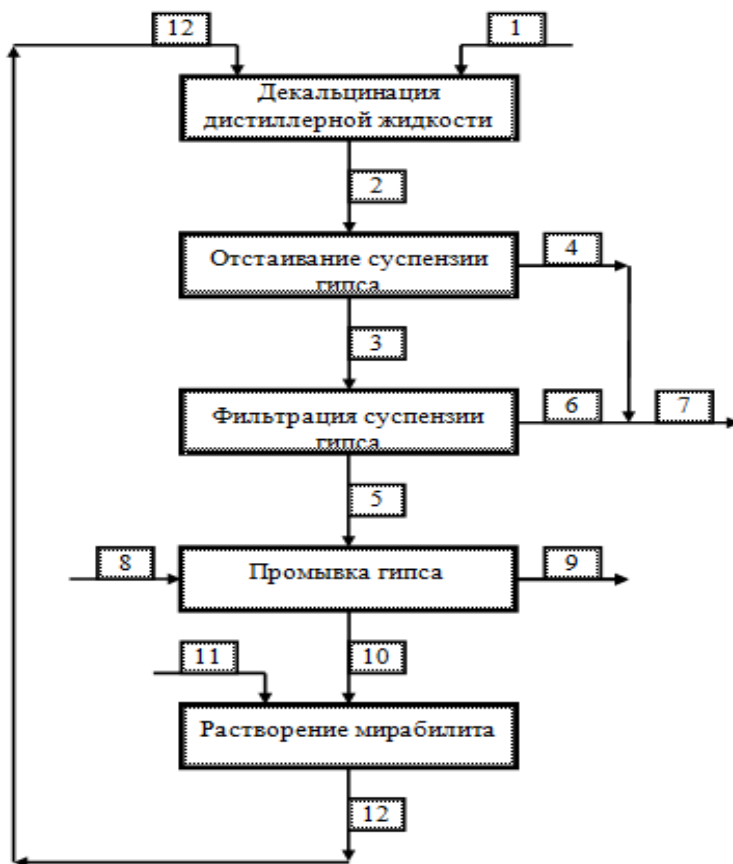


Рис. 3. Блок - схема очистки дистиллерной жидкости сульфатом натрия.

Таблица 3

Материальный баланс производства

№	Наименование потока	Кол-во, т
1.	Дистиллерная жидкость	1,000
2.	Суспензия гипса	1,417
3.	Сгущенная суспензия гипса	0,726
4.	Осветленная дистиллерная жидкость	0,691
5.	Гипс на промывку	0,182
6.	Отфильтрованная рапа	0,544
7.	Раствор хлорида натрия	1,235
8.	Вода для промывки гипса	0,121
9.	Промытый гипс	0,151
10.	Промывные воды	0,152
11.	Сульфат натрия	0,265
12.	Раствор сульфата натрия	0,417

В таблице 4 приведены нормы технологического режима процесса очистки дистиллерной жидкости, а на рисунках 4 принципиальная технологическая схема.

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

Таблица 4

Нормы технологического режима

Наименование стадии и потоков реагентов	Наименование технологических показателей		
	Расход, т/т сырья	Температура, °С	Прочие Показатели
Расход дистиллерной жидкости	1,000		
Расход мирабилита в пересчете на сульфат натрия	0,265		
Процесс обессульфачивания		20-30	
Мольное соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$			1,00-1,05
Процесс отстаивания		20-30	
Продолжительность отстаивания			20-30 мин
Скорость фильтрации сгущенной части гипса			650-750 кг/м ² ·ч

Дистиллерная жидкость из «белых морей» погружным насосом (поз. 1) перекачивается в накопительную емкость дистиллерной жидкости (поз. 2). В связи с наличием в дистиллерной жидкости взвеси гидроксида кальция, необходимо отбирать осветленную часть.

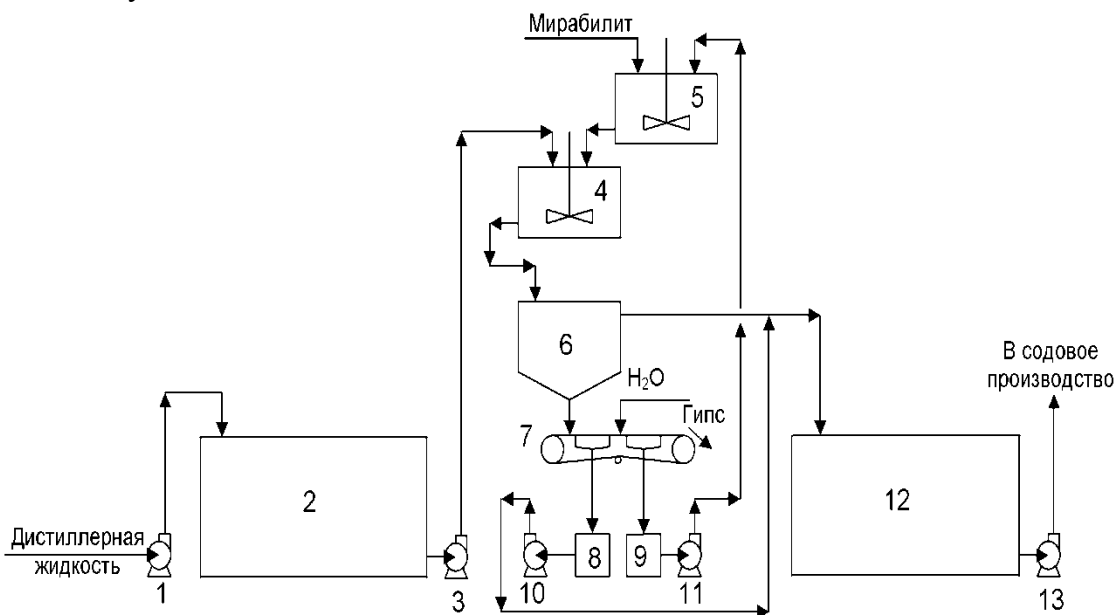


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема очистки дистиллерной жидкости сульфатом натрия.

Из накопительной емкости (поз. 2) дистиллерная жидкость центробежным насосом (поз. 3) перекачивается в реактор декальцинации (поз. 4), представляющий собой аппарат емкостного типа, снабженный мешалкой.

Туда же (в поз. 4) подается раствор мирабилита из реактора-растворителя (поз. 5). В реакторе происходит процесс декальцинации дистиллерной жидкости, т.е. осаждение ионов кальция в виде гипса. Реакция протекает с температурой исходных реагентов, нагрев не по требуется.

Исходные компоненты смешиваются в соотношениях, обеспечивающих 100-105 %-ную норму сульфат-ионов сульфата натрия на ионы кальция дистиллерной жидкости. Снижение нормы относительно указанных интервалов приводит к снижению степени декальцинации, а увеличение – к загрязнению раствора сульфат-ионами. Реакция

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

декальцинации протекает достаточно быстро. Уже через 15 мин достигается 90 %-ная степень декальцинации от максимальной. Практически полностью реакция декальцинации завершается через 30 мин. В зависимости от температуры и нормы степень декальцинации достигает 80-90%.

Из реактора декальцинации (поз. 4) суспензия самотеком направляется в отстойник-сгуститель конического типа (поз. 6). Процесс осаждения кристаллов гипса протекает достаточно быстро. Уже через 20 мин достигается максимальная степень осветления, более 92%, а Ж:Т в сгущенной части составляет (2,5-3,5):1.

Плотность осветленной части составляет 1,187-1,195 г/см³. Осветленная рапа через переток направляется в накопительную емкость хлорида натрия (поз. 12). Суспензия гипса из конической части отстойника-сгустителя (поз. 6) самотеком направляется на ленточный вакуум-фильтр (поз. 7), где происходит разделение фаз. Суспензия хорошо фильтруется, скорость фильтрации по сухому осадку составляет 600-800 кг/м²·ч. Основной фильтрат собирается в сборнике основного фильтрата (поз. 8). Затем гипс на фильтре промывается водой в соотношении гипс (абс. сух. в-во) : вода = 1:1.

Промывные воды после фильтрации собираются в сборнике промывных вод (поз. 9). Гипс с ленточного фильтра направляется для дальнейшей переработки.

Основной фильтрат из сборника основного фильтрата (поз. 8) центробежным насосом (поз. 10) подается в накопительную емкость хлорида натрия. Промывные воды из сборника промывных вод (поз. 9) центробежным насосом (поз. 11) подаются в реактор-растворитель (поз. 12), где происходит растворение мирабилита.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность декальцинации дистиллерной жидкости содового производства сульфатом натрия и получения очищенных растворов пригодных для использования в производстве кальцинированной соды.

References:

- [1]. Tkach G.A., SHaporev V.P., Titov V.M. Proizvodstvo sodi po malootходной tehnologii. –Xarkov: XGPU, 1998, 429 s.
- [2]. Kutsina M.I. Pererabotka otxodov v sodovoy promishlennosti. – Trudi NIOXIM, Xarkov, 1978, vip. 47, 19 s.
- [3]. Patent № 100943 Polsha. Kl. S01F11. Pererabotka distillernoy jidkosti / Krizala Josef, Danek Rostislav. – RЖХим 1979, 21 Л, 188 с.
- [4]. Kutsina M.I., Rastorgueva K.V. Sposob podgotovki tverdex otxodov sodovogo proizvodstva dlya primeneniya ix v selskom khozyaystve. –Trudi NIOXIM, СHERkassi, 1977, вып. 12, 28 s.
- [5]. Postoronko A.I. Ispolizovanie filtrovoy jidkosti sodovix zavodov dlya polucheniya imineralnix udobreniy. – Trudi NIOXIM, СHERkassy, 1978, vip. 53, 8 s.
- [6]. Ippolotov Ye.G., Artemov A.V., Tripolskaya T.A., Kolobov A.A. Peroksid kaltsiya: novye podxod k sintezu i primeneniyu // Ekologiya i promyshlennost Rossii.– 2000, №12. – S. 21–24.
- [7]. Zayavka № 2007119247/15(020982) Rossiyskaya Federatsiya, MPK S01V 15/043. Sposob polucheniya bezvodnogo peroksida kaltsiya. Bikbulatov I. X., Daminev R. R., Nasirov R. R., Oparina F.R., Bakiev A.Yu., Baxonina Ye.I. Zayavl. 23.05.2007, polojitelnoe reshenie ot 22.04.2008.
- [8]. Bikbulatov I.X., Nasirov R.R., Daminov R.R., Bakiev A.Yu. Sposob utilizatsii osnovnogo otxoda proizvodstva kaltsinirovannoy sodi. Neftegazavoe delo, 2007. – s. 2-9. <http://www.ogbus.ru>
- [9]. Nasirov R.R., Daminov R.R. Metod pererabotki osnovnogo otxoda proizvodstva kaltsinirovannoy sodi. Bashkiriskiy ximicheskij jurnal. 2008. – t. 15, № - s. 95-100.
- [10]. SHvartsenbax G., Flashka G. Kompleksonometricheskoe titrovaniye. – M.: Ximiya, - 1970. - 360 s
- [11]. Metodi analiza rassolov i soley / Pod. red. Morachevskogo Yu.V. i Petrovoy Ye.M. – M. – L.: Ximiya, - 1965. – 404 s.
- [12]. Poluektov N.S. Metodi analiza po fotometrii plameni. – L.: Ximiya, - 1967. – 307 s.

Список литературы

- [1]. Ткач Г.А., Шаповрев В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. –Харьков: ХГПУ, 1998, 429 с.
- [2]. Куцина М.И. Переработка отходов в содовой промышленности. – Труды НИОХИМ, Харьков, 1978, вып. 47, 19 с.
- [3]. Патент № 100943 Польша. Кл. С01F11. Переработка дистиллерной жидкости / Krizala Josef, Danek Rostislav. – РЖХим 1979, 21 Л, 188 с.

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

- [4]. Куцина М.И., Расторгуева К.В. Способ подготовки твердых отходов содового производства для применения их в сельском хозяйстве. –Труды НИОХИМ, Черкассы, 1977, вып. 12, 28 с.
- [5]. Посторонко А.И. Использование фильтровой жидкости содовых заводов для получения сложных минеральных удобрений. –Труды НИОХИМ, Черкассы, 1978, вып. 53, 8 с.
- [6]. Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Трипольская Т.А., Колобов А.А. Пероксид кальция: новые подходы к синтезу и применению // Экология и промышленность России.– 2000, №12. – С. 21–24.
- [7]. Заявка № 2007119247/15(020982) Российская Федерация, МПК С01В 15/043. Способ получения безводного пероксида кальция. Бикбулатов И. Х., Даминов Р. Р., Насыров Р. Р., Опарина Ф.Р., Бакиев А.Ю., Бахонина Е.И. Заявл. 23.05.2007, положительное решение от 22.04.2008.
- [8]. Бикбулатов И.Х., Насыров Р.Р., Даминов Р.Р., Бакиев А.Ю. Способ утилизации основного отхода производства кальцинированной соды. Нефтегазовое дело, 2007. – с. 2-9. <http://www.ogbus.ru>
- [9]. Насыров Р.Р., Даминов Р.Р. Метод переработки основного отхода производства кальцинированной соды. Башкирский химический журнал. 2008. – т. 15, № - с. 95-100.
- [10]. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, - 1970. - 360 с
- [11]. Методы анализа рассолов и солей / Под. ред. Морачевского Ю.В. и Петровой Е.М. – М. – Л.: Химия, - 1965. – 404 с.
- [12]. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – Л.: Химия, - 1967. – 307 с.